

0283-01914157
10/811804
March 20, 2004
Hideo Kishimoto
Birkbeck University of London
(703) 205 8000

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
th this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-093293
Application Number:

ST. 10/C] : [JP2003-093293]

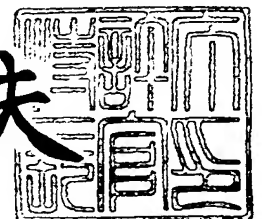
願人 三菱製紙株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3023552

【書類名】 特許願

【整理番号】 05P3559-01

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 清山 日出男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 荒木 豊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 宮崎 隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社
内

【氏名】 古川 彰

【特許出願人】

【識別番号】 000005980

【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

【代表者】 佐藤 健

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005289

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム支持体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光性平版印刷版用のアルミニウム支持体を、陽極酸化処理の後で、アルカリ珪酸塩中の SiO_2 の濃度が 1 ～ 4 質量%、アルカリ金属水酸化物の濃度が 0.5 ～ 5 質量%で、かつ $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M はアルカリ金属を表す) のモル比が 0.3 ～ 1.5 の範囲の液で 50 ～ 70℃、0.5 ～ 20 秒で処理したことを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項 2】 前記感光性平版印刷版の感光層が、光重合性層が側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマー、及び有機ホウ素塩を少なくとも含有する請求項 1 記載の感光性平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項 3】 前記感光性平版印刷版の光重合性層が更にエチレン性不飽和化合物を含有する請求項 2 に記載の感光性平版印刷版用支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版用アルミニウム支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、広く用いられているタイプの平板印刷版は、アルミニウム支持体に塗布された感光性塗膜を有する。この塗膜は、露光された塗膜部分は硬化し、露光されなかった塗膜部分は現像処理で溶出される。このような版をネガ型印刷版という。平版印刷は印刷版表面に形成されたパターンと背景部のそれぞれの親油性、親水性の表面物性を利用し、平版印刷においてインクと湿し水を同時に印刷機上で版面に供給する際に、インクが親油性表面を有するパターン上に選択的に転移することを利用するものである。パターン上に転移したインクはその後ブランケットと呼ばれる中間体に転写され、これから更に印刷用紙に転写することで印刷が行われる。

【0003】

上記した光反応による溶解度の変化を利用してレリーフ像を形成する感光性組成物は、従来から多くの研究が成されており、また実用化されている。例えば、特公昭49-34041号、同平6-105353号等には側鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合体と架橋剤と光重合開始剤を主体とする感光性組成物が開示されている。これらは、400nm以下の紫外線領域を中心とした短波長の光に対して感光性を有するものである。

【0004】

一方、近年、画像形成技術の進歩に伴い、可視光に対して高感度を示す感光性材料が求められるようになってきた。例えば、アルゴンレーザー、ヘリウム・ネオンレーザー、赤色LED等を用いた出力機に対応した感光性材料及び感光性平版印刷版の研究も活発に行われている。

【0005】

更に、半導体レーザーの著しい進歩によって700～1300nmの近赤外レーザー光源を容易に利用できるようになったことに伴い、該レーザー光に対応する感光性材料及び感光性平版印刷版が注目されている。

【0006】

上記可視光～近赤外光に感光性を有する光重合性組成物として、特開平9-134007号公報にはエチレン性不飽和結合を有するラジカル重合可能な化合物と400～500nmに吸収ピークを持つ光増感色素と重合開始剤とを含有する平版印刷版材料が開示されており、特開2000-98603号には有機ホウ素アニオンと色素との組み合わせ、特開平6-43633号には色素とS-トリアジン系化合物との組み合わせ、特開平7-20629号にはレゾール樹脂、ノボラック樹脂、赤外線吸収剤及び光酸発生剤の組み合わせが開示されている。

【0007】

これらの方法による、平版印刷版の性能は、用いる感光層と、アルミニウム支持体との接着性、及び、アルミニウム支持体の親水性（撥油性）に大きく左右される。すなわち、接着性は耐刷性、親水性は非画像部の汚れ性に大きく関与する。

【0008】

従って、平版印刷版の性能を向上させるため、陽極酸化処理後の平版印刷版用アルミニウム支持体の表面に、シリケート処理に代表される親水化処理を施すことが知られている。例えば、熱水処理後に珪酸塩溶液に浸漬してシリケート皮膜を形成する方法（特許文献1）や、シリケート処理後にシリコン化合物を含有させる方法（特許文献2）が挙げられる。しかしながら平版印刷版用アルミニウム支持体の表面にこのような親水化処理を施すと、印刷の際、平版印刷版の非画像部に疎水性であるインキが付着しにくくなり、耐汚れ性が向上する。しかし、平版印刷版用アルミニウム支持体の表面に親水化処理を施すと、平版印刷版原版において疎水性である感光層とアルミニウム支持体との密着性が低下し、平版印刷版としたときの耐刷性が低下する場合が生じていた。

【0009】**【特許文献1】**

特開平10-244637号公報（第2頁～第4頁）

【特許文献2】

特開平10-97056号公報（第3頁）

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

よって、本発明は、親水化処理を施すことにより平版印刷版としたときの耐汚れ性を向上させた平版印刷版用アルミニウム支持体であって、更に、耐刷性にも優れる平版印刷版用アルミニウム支持体を提供することを目的とする。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、アルミニウム支持体表面を陽極酸化処理した後、アルカリ珪酸塩中の SiO_2 の濃度が1～4質量%、アルカリ金属水酸化物の濃度が0.5～5質量%で、かつ $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属を表す）のモル比が0.3～1.5の範囲の液で50～70℃、1～10秒でアルミニウム支持体を処理することにより、非画像部の汚れを改善しつつ耐刷性を向上させることができることを見出した。本発明の処理に於いては

、上記構成の溶液にアルミニウム支持体を浸漬させることにより、従来のシリケート皮膜の形成方法とは異なり、シリケート皮膜の形成をさせつつさらに、支持体表面に微細構造を生成させることが出来ることを見いだした（図1参照）。この微細構造の形成により、画像部の耐刷力を改善し、更にシリケート皮膜の生成によって非画像部の印刷汚れを防ぐことができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。

【0013】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれてもよい異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。特に、銅の含有量は、0～0.05質量%であるのが好ましい。

【0014】

本発明においては、純アルミニウム板を用いるのが好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えば、JIS A1050、JIS A1100、JIS A3005、JIS A3004、国際登録合金 3103A等のアルミニウム合金板を適宜利用することができる。また、アルミニウム板の製造方法は、連続铸造方式およびDC铸造方式のいずれでもよく、DC铸造方式の中間焼鈍や、均熱処理を省略したアルミニウム板も用いることができる。最終圧延においては、積層圧延や転写等により凹凸を付けたアルミニウム板を用いることもできる。また、本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版

の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。

【0015】

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体は、上記アルミニウム板に陽極酸化処理および親水性処理を施して得られるが、このアルミニウム支持体の製造工程には、陽極酸化処理および親水性処理以外の各種の工程が含まれていてもよい。

【0016】

上記アルミニウム板は、通常、より好ましい形状に砂目立て処理される。砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的砂目立て（機械的粗面化処理）、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に、塩酸電解液中または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て法（電気化学的粗面化処理、電解粗面化処理）や、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法等の機械的砂目立て法（機械的粗面化処理）を用いることができる。これらの砂目立て法は、単独でまたは組み合わせて用いることができる。例えば、ナイロンブラシと研磨剤とによる機械的粗面化処理と、塩酸電解液または硝酸電解液による電解粗面化処理との組み合わせや、複数の電解粗面化処理の組み合わせが挙げられる。

【0017】

ブラシグレイン法の場合、研磨剤として使用される粒子の平均粒径、最大粒径、使用するブラシの毛径、密度、押し込み圧力等の条件を適宜選択することによって、アルミニウム支持体表面の長い波長成分の凹部の平均深さを制御することができる。ブラシグレイン法により得られる凹部は、平均波長が3～15 μm であるのが好ましく、平均深さが0.3～1 μm であるのが好ましい。

【0018】

電気化学的粗面化方法としては、塩酸電解液中または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法が好ましい。好ましい電流密度は、陽極時電気量50～400 C/dm^2 である。更に具体的には、例えば、0.1～50質量%の塩酸または硝酸を含む電解液中で、温度20～100℃、時間1秒～30分、電

流密度 $100 \sim 400 \text{ C/dm}^2$ の条件で直流または交流を用いて行われる。電解粗面化処理によれば、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、感光層とアルミニウム支持体との密着性を向上させるうえでも好適である。

【0019】

機械的粗面化処理の後の電気化学的粗面化処理により、平均直径約 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、平均深さ $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のクレーター状またはハニカム状のピットをアルミニウム板の表面に $80 \sim 100\%$ の面積率で生成させることができる。なお、機械的粗面化方法を行わずに、電気化学的粗面化方法のみを行う場合には、ピットの平均深さを $0.3 \mu\text{m}$ 未満とするのが好ましい。設けられたピットは、印刷版の非画像部の汚れにくさおよび耐刷性を向上する作用を有する。電解粗面化処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち、電流と電流を流した時間との積が、重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成できることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さは、JIS B0601-1994 に準拠してカットオフ値 0.8 mm 、評価長さ 3.0 mm で測定した算術平均粗さ (R_a) が、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0020】

このように砂目立て処理されたアルミニウム板は、化学エッチング処理をされるのが好ましい。化学エッチング処理としては、酸によるエッチングやアルカリによるエッチングが知られているが、エッチング効率の点で特に優れている方法として、アルカリ溶液を用いる化学エッチング処理が挙げられる。

【0021】

本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、特に限定されないが、例えば、カセイソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。アルカリエッチング処理の条件は、Al の溶解量が $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ となるような条件で行うのが好ましい。また、他の条件も、特に限定されないが、アルカリの濃度は $1 \sim 50$ 質量%であるのが好ましく、 $5 \sim 30$ 質量%であるのがより好ましく、また、アルカリの温度は $20 \sim 100^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ であるのが

より好ましい。アルカリエッチング処理は、1種の方法に限らず、複数の工程を組み合わせることができる。なお、本発明においては、機械的粗面化処理の後、電気化学的粗面化処理の前にアルカリエッチング処理を行うこともできる。この場合、Alの溶解量は、 $0.05 \sim 30 \text{ g/m}^2$ とするのが好ましい。

【0022】

アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸が挙げられる。特に、電解粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度の $15 \sim 65$ 質量%の硫酸と接触させる方法が挙げられる。

【0023】

また、化学エッチング処理を酸性溶液で行う場合において、酸性溶液に用いられる酸は、特に限定されないが、例えば、硫酸、硝酸、塩酸が挙げられる。酸性溶液の濃度は、 $1 \sim 50$ 質量%であるのが好ましい。また、酸性溶液の温度は、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ であるのが好ましい。

【0024】

以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独のまたは2種以上を組み合わせた水溶液または非水溶液の中で、アルミニウム板に直流または交流を流すとアルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

【0025】

この際、少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分が電解液中に含まれていても構わない。更には、第2、第3の成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、第3の成分としては、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン

、塩化物イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン等の陰イオンが挙げられ、0～10000 ppm程度の濃度で含まれていてもよい。

【0026】

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1～80質量%、液温-5～70℃、電流密度0.5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10～200秒であるのが適当である。これらの陽極酸化処理の中でも、英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化処理する方法が特に好ましい。

【0027】

本発明においては、陽極酸化皮膜の量は1～10 g/m²であるのが好ましい。1 g/m²未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、10 g/m²を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の量は、1.5～7 g/m²であるのがより好ましく、2～5 g/m²であるのが特に好ましい。粗面化処理の後、電気化学的粗面化処理の前にアルカリエッチング処理を行うこともできる。この場合、Alの溶解量は、0.05～30 g/m²とするのが好ましい。

【0028】

本発明で用いられるアルミニウム支持体を陽極酸化後に処理するための溶液において、含まれる各成分の濃度については好ましい範囲が存在し、アルカリ金属ケイ酸塩中のSiO₂の濃度が1～4質量%、アルカリ金属水酸化物の濃度が0.5～5質量%の範囲で、且つSiO₂/M₂O（Mはアルカリ金属を表す）のモル比が0.3～1.5の範囲で、それぞれ含まれることが必須となる。

【0029】

上記のような処理液は、液のpHが結果として13.1～13.3となり、従来良く知られているシリケート処理のための処理液のpH（10～13）より高いpHとなる。この処理液で処理することにより、従来から知られているシリケート処理とは異なり、シリケート処理に加えて微小突起構造を形成する。これに

より、感光層のアルミニウム支持体表面との接着性を維持しつつ、非画像部の親水性を改善する事ができる（図 1 参照）。

【0 0 3 0】

本発明のアルカリ金属ケイ酸塩とはケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムおよびケイ酸リチウムから選ばれる 1 種または 2 種以上の組み合わせであり、アルカリ金属水酸化物とは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムから選ばれる 1 種または 2 種以上の組み合わせを指す。上記に述べた好ましい各々の濃度の範囲外では、例えば、アルカリ金属水酸化物が上記範囲よりも多く添加される場合、突起が大きくなりすぎたり、突起が過剰に生成したりするために地汚れの原因となる。一方、逆にアルカリ金属珪酸塩が本発明の範囲よりも過剰に添加される場合には、表面のシリケート化は進むものの、アルミ支持体表面に微小突起が生成されず、このため画像部とアルミ支持体の接着が悪くなり、印刷時の耐刷力において劣るため好ましくない。アルカリ金属イオンについては、どれを用いても微小構造及び、シリケート化に効果を持つが、特にカリウムイオンが含まれる処理液を使うと微小構造の生成が良好なため、特に好ましい。

【0 0 3 1】

更に本発明の処理液で処理する場合、好ましい条件範囲が存在し、5 0 ～ 7 0 ℃が好ましく、5 5 ～ 6 5 ℃の範囲で処理することがより好ましい。処理時間については 0 . 5 ～ 2 0 秒の間が好ましく、1 ～ 1 0 秒がより好ましい。上記温度より高い温度で処理した場合、表面の微小構造が過剰に生成するため、アルカリ金属水酸化物が過剰な場合と同様、地汚れの原因となる。逆に、低い温度で処理した場合には微小突起が生成量が少なくなるため、印刷時の耐刷が悪くなる。

【0 0 3 2】

本発明に於いて水洗処理の方法は、特に限定されず、例えば、スプレー法、浸せき法が挙げられる。これらは単独で 1 回または複数回用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。水洗処理の時間は、特に限定されない。

【0 0 3 3】

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体を平版印刷版原版とするには、表面に感光剤を塗布、乾燥して感光層を形成すればよい。感光剤は特に限定されるも

のではなく、通常の感光性平版印刷版原版に用いられるものを使用することができる。例えば、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドを含有するコンベンショナルポジタイプの感光層が挙げられる。この感光層を形成して得られる平版印刷版原版は、リスフィルムを用いて画像を焼き付け、更に、現像処理、ガム引き処理を行うことで、印刷機に取り付けることができる平版印刷版とすることができる。

【0034】

また、レーザに感度を持つ素材を用いた感光層を設けると、レーザを使って画像を直接焼き付けることもできる。例えば、サーマルポジタイプ、サーマルネガタイプの感光層が挙げられるが、特に露光時に画像が架橋されるサーマルネガタイプ印刷版に対して好適に用いられる。本発明のアルミニウム支持体は、特に、光重合性層が側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマー、及び有機ホウ素塩を少なくとも含有する感光層が特に好ましい。このような感光層は、レーザーの光エネルギーで架橋反応を起こし、画像を形成する。この感光層を用いると、サーマルネガタイプ印刷板としては、露光後プレヒートを行う必要性が無く、空気酸化に対する耐性も良いことが知られている。しかしながら従来良く知られているシリケート処理を行うと、アルミニウム支持体と画像部の接着性が極端に悪くなるという問題点があった。この問題点は、本発明の条件でアルミニウム支持体の表面処理を行い、表面上に微細構造を生成させることにより、解決することができる。この表面処理により、例えば現像液に珪酸塩を含有させなければならない等の、シリケート処理を予めしていない印刷版特有の問題点を解決することが出来る。以下に光重合性層が側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマー、及び有機ホウ素塩を少なくとも含有する感光層について詳細に説明する。

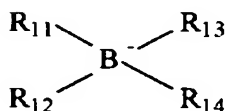
【0035】

本発明に用いられる光ラジカル発生剤としては、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、アジニウム化合物、活性エステル化合物、トリハロアルキ

ル置換化合物、有機ホウ素塩が挙げられる。この中で最も好ましく用いられるのは有機ホウ素塩であり、有機ホウ素塩を構成する有機ホウ素アニオンは、下記化 1 で表される。

【0036】

【化 1】



【0037】

式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は各々同じであっても異なってもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、複素環基を表す。これらの内で、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} の内の一つがアルキル基であり、他の置換基がアリール基である場合が特に好ましい。

【0038】

上記の有機ホウ素アニオンは、これと塩を形成するカチオンが同時に存在する。この場合のカチオンとしては、アルカリ金属イオン、オニウムイオン及びカチオン性増感色素が挙げられる。オニウム塩としては、アンモニウム、スルホニウム、ヨードニウムおよびホスホニウム化合物が挙げられる。アルカリ金属イオンまたはオニウム化合物と有機ホウ素アニオンとの塩を用いる場合には、別に増感色素を添加することで色素が吸収する光の波長範囲での感光性を付与することが行われる。また、カチオン性増感色素の対アニオンとして有機ホウ素アニオンを含有する場合は、該増感色素の吸収波長に応じて感光性が付与される。しかし、後者の場合は更にアルカリ金属もしくはオニウム塩の対アニオンとして有機ホウ素アニオンを併せて含有するのが好ましい。

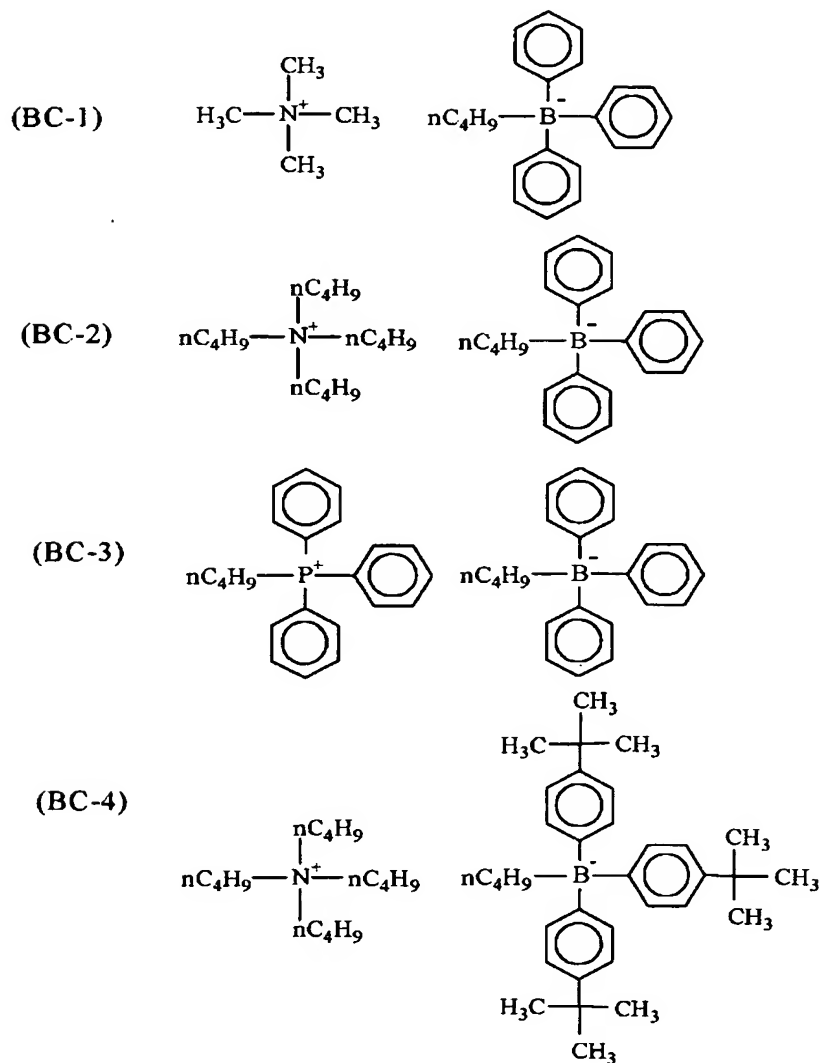
【0039】

本発明に用いられる有機ホウ素塩としては、先に示した化 1 で表される有機ホウ素アニオンを含む塩であり、塩を形成するカチオンとしてはアルカリ金属イオンおよびオニウム化合物が好ましく使用される。特に好ましい例は、有機ホウ素

アニオンとのオニウム塩として、テトラアルキルアンモニウム塩等のアンモニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、トリアリールアルキルホスホニウム塩等のホスホニウム塩が挙げられる。特に好ましい有機ホウ素塩の例を下記に示す。

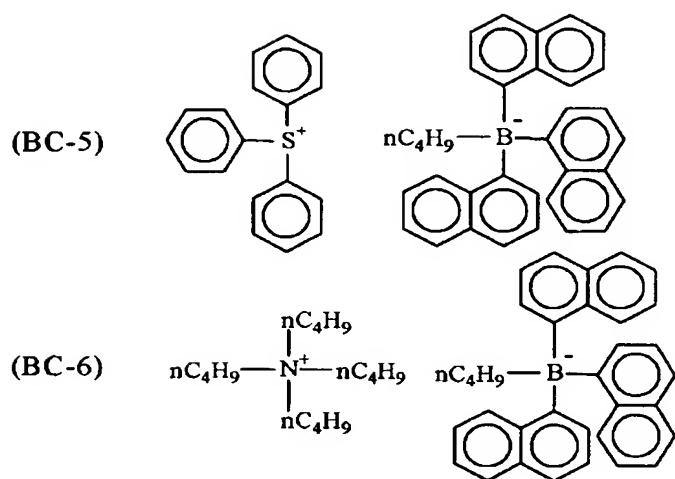
【0040】

【化2】



【0041】

【化3】



【0042】

上述したような光ラジカル発生剤の含有量は、バインダーに対して、1～100質量%の範囲で含まれることが好ましく、更には1～40質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0043】

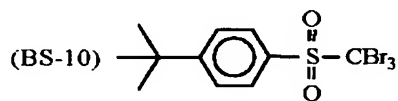
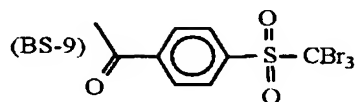
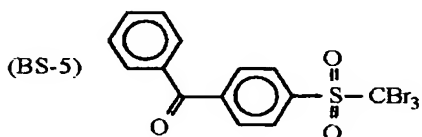
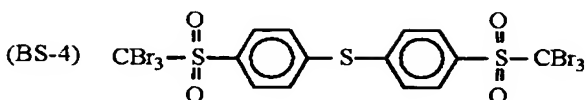
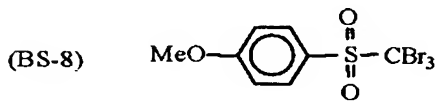
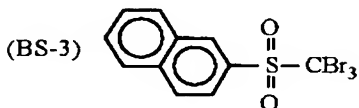
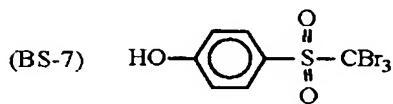
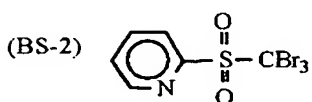
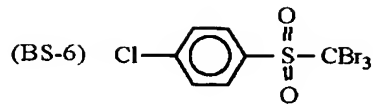
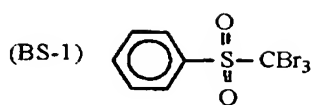
更に、本発明に関わる好ましい様態の一つとして光ラジカル発生剤として有機ホウ素化合物とトリハロアルキル置換化合物を併せて含む感光性平版印刷版材料であり、トリハロアルキル置換化合物を併用することにより、更に保存性の良好なものとなる。ここで言うトリハロアルキル置換化合物とは、具体的にはトリクロロメチル基、トリブロモメチル基等のトリハロアルキル基を分子内に少なくとも1個以上有する化合物であり、好ましい例としては、該トリハロアルキル基が含窒素複素環基に結合した化合物としてs-トリアジン誘導体及びオキサジアゾール誘導体が挙げられ、或いは該トリハロアルキル基がスルホニル基を介して芳香族環あるいは含窒素複素環に結合したトリハロアルキルスルホニル化合物が挙げられる。

【0044】

トリハロアルキル置換した含窒素複素環化合物や、トリハロアルキルスルホニル化合物の特に好ましい例を化4及び化10に示す。

【0045】

【化5】



【0047】

上述したようなトリハロアルキルスルホニル化合物の含有量は、バインダーに対して、1～100質量%の範囲で含まれることが好ましく、更には1～40質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0048】

本発明に係わる好ましい様態の一つとして、有機ホウ素塩とこれを増感する色素を併せて含む感光性平版印刷版材料であり、この場合の有機ホウ素塩は可視光から赤外光の波長領域に感光性を示さず、増感色素の添加によって初めてこうした波長領域の光に感光性を示すものである。

【0049】

本発明の感光性組成物は、可視光から赤外光の各種光源に対応できるように、可視光から赤外光の波長領域に吸収を有し、前述の光ラジカル発生剤を増感する増感剤を併せて含有する。増感剤としては、各種増感色素が好ましく用いられる。このような増感色素として、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、クマ

リン、ポリフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、スクアリリウム化合物、ピリリウム化合物が挙げられ、更に、欧州特許第0, 568, 993号、米国特許第4, 508, 811号、同5, 227, 227号に記載の化合物も用いることができる。

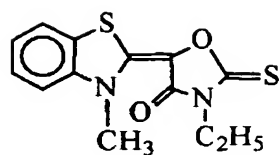
【0050】

可視光（360～700 nm）に吸収を有する増感色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

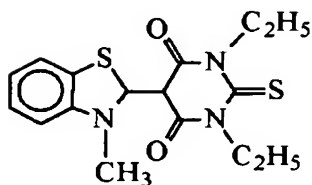
【0051】

【化 6】

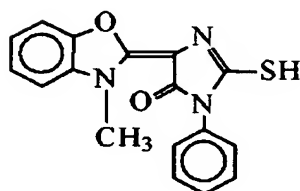
(S-1)



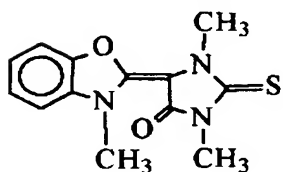
(S-2)



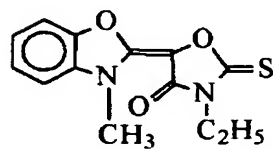
(S-3)



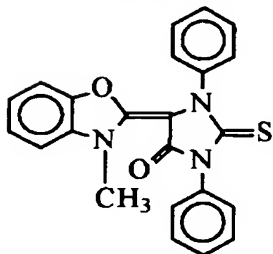
(S-4)



(S-5)

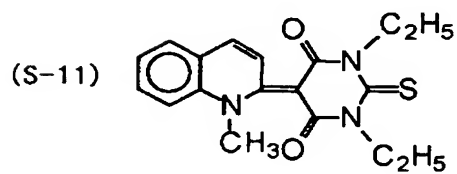
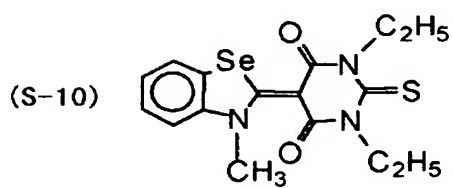
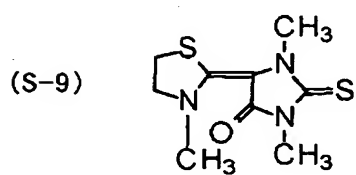
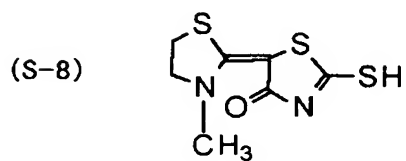
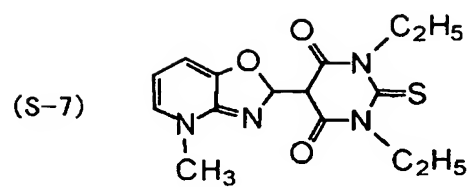


(S-6)



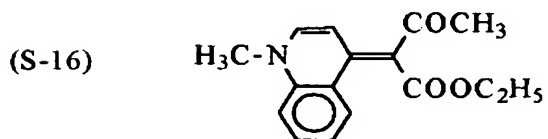
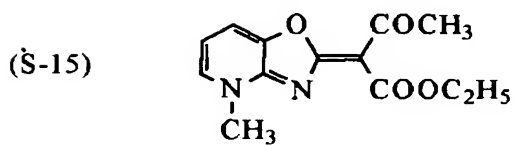
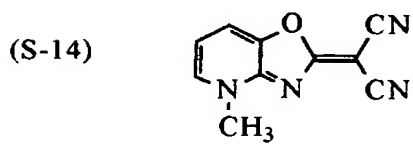
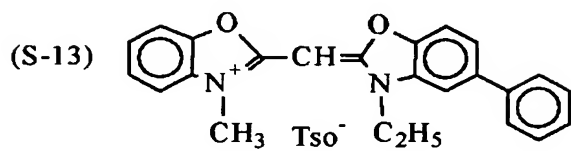
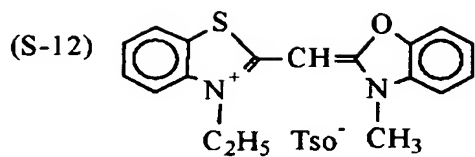
【0052】

【化7】



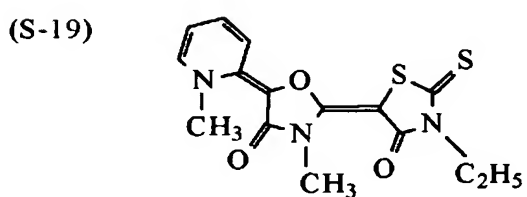
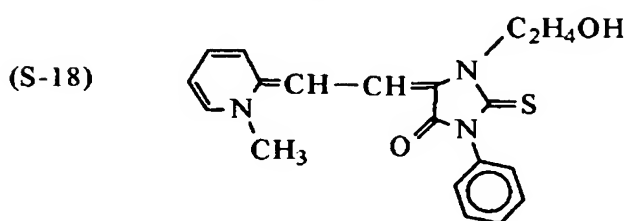
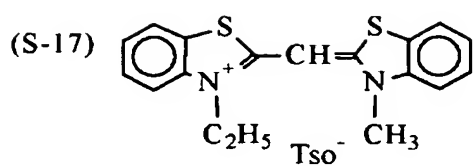
【0053】

【化 8】



【0054】

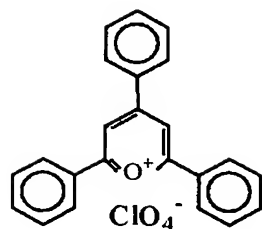
【化 9】



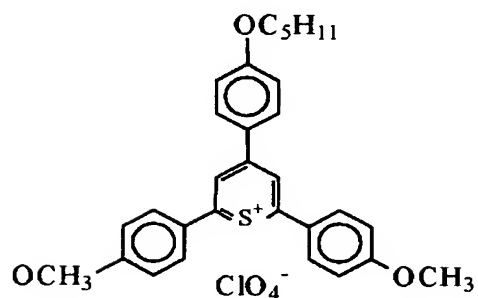
【 0 0 5 5 】

【化 10】

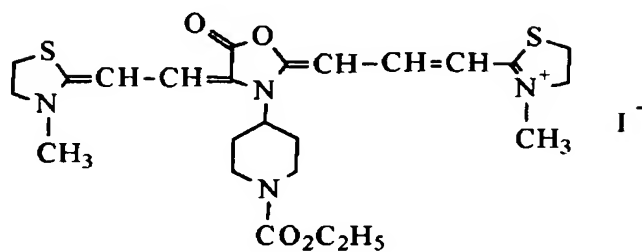
(S-20)



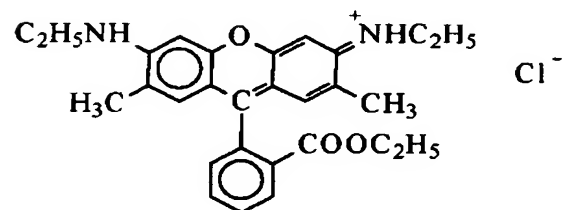
(S-21)



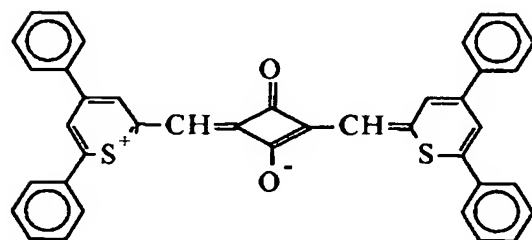
(S-22)



(S-23)

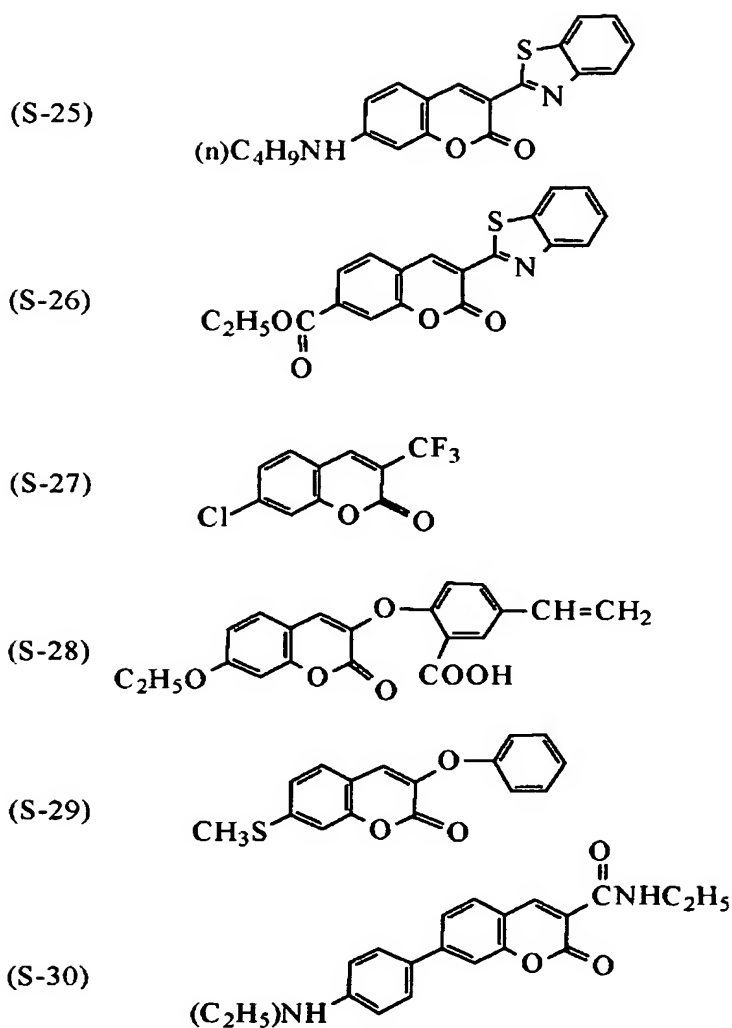


(S-24)



【0056】

【化 1 1】



【0057】

近年、360～430 nmに発振波長を有する青色半導体レーザーを搭載した出力機が開発されている。この出力機は、最大露光エネルギー量が数十 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 程度で、用いられる感光材料も高感度が要求される。本発明の平版印刷版は、上記した増感色素を組み合わせるによってこの出力機への対応を可能にした。上記した増感色素の中でも、青色半導体レーザー用としてはピリリウム系化合物またはチオピリリウム系化合物が好ましい。

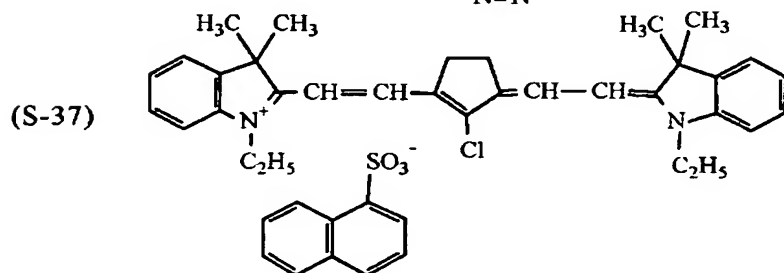
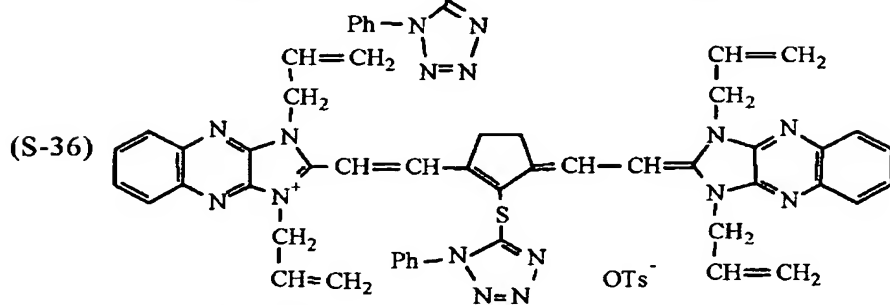
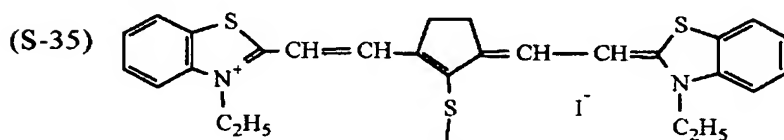
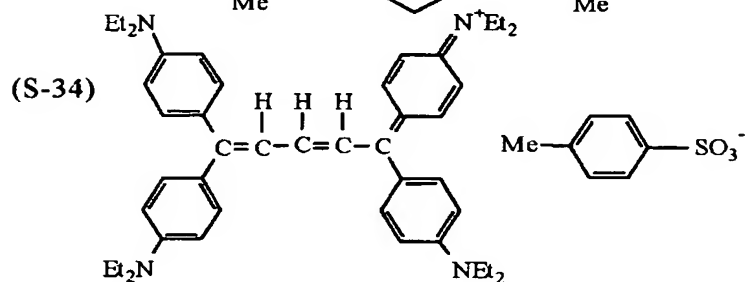
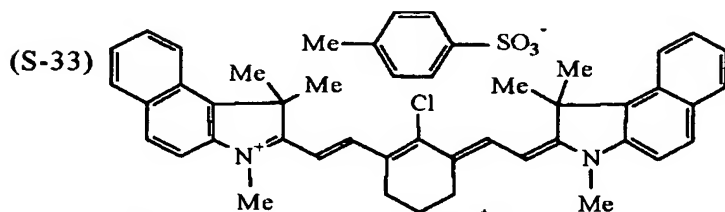
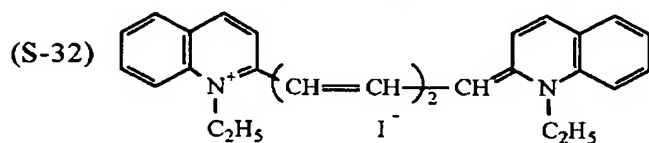
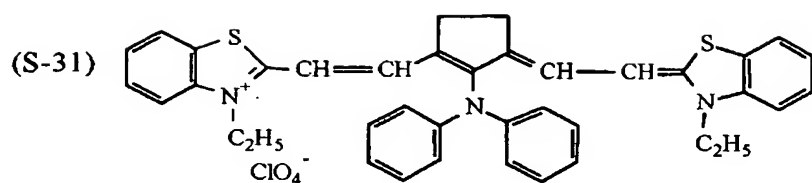
【0058】

また、本発明の平版印刷版は、近赤外～赤外光、即ち700 nm以上、更には750～1100 nmの波長領域のレーザー光を用いた走査露光に対しても極め

て好適に用いられる。このような近赤外に増感するために用いられる増感色素の具体例を以下に示す。

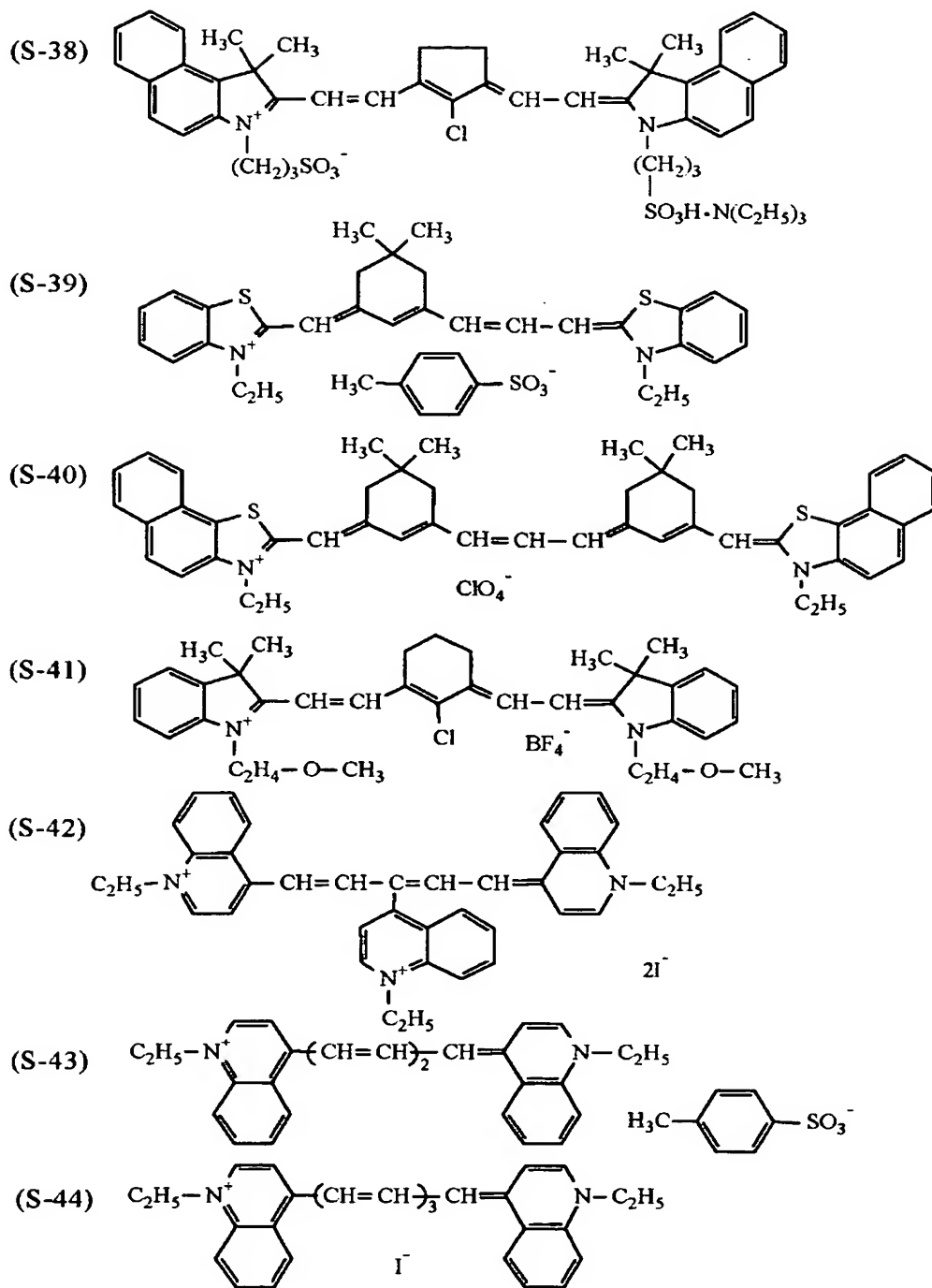
【 0 0 5 9 】

【化 12】



【0060】

【化 13】



【0061】

上記で例示した増感色素の対アニオンを、前述した有機ホウ素アニオンに置換した増感色素も同様に用いることができる。増感色素の含有量は、平版印刷版 1 m²当たり 3～300 mg 程度が適当である。好ましくは 10～200 mg/m²

である。

【0062】

本発明に用いられるバインダー樹脂としてはアルカリ可溶性ポリマーもしくは水可溶性ポリマーが用いられるが、特にアルカリ可溶性ポリマーを用いるのがよい。本発明において使用されるアルカリ可溶性ポリマーとはアルカリ性水溶液に溶解もしくは除去可能なポリマーであり、ポリマーを構成する繰り返し単位中に水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシル基、アンモニウム塩基などの置換基を有するポリマーであることが好ましく、特にカルボキシル基を有するポリマーである場合が最も好ましく用いることが出来る。

【0063】

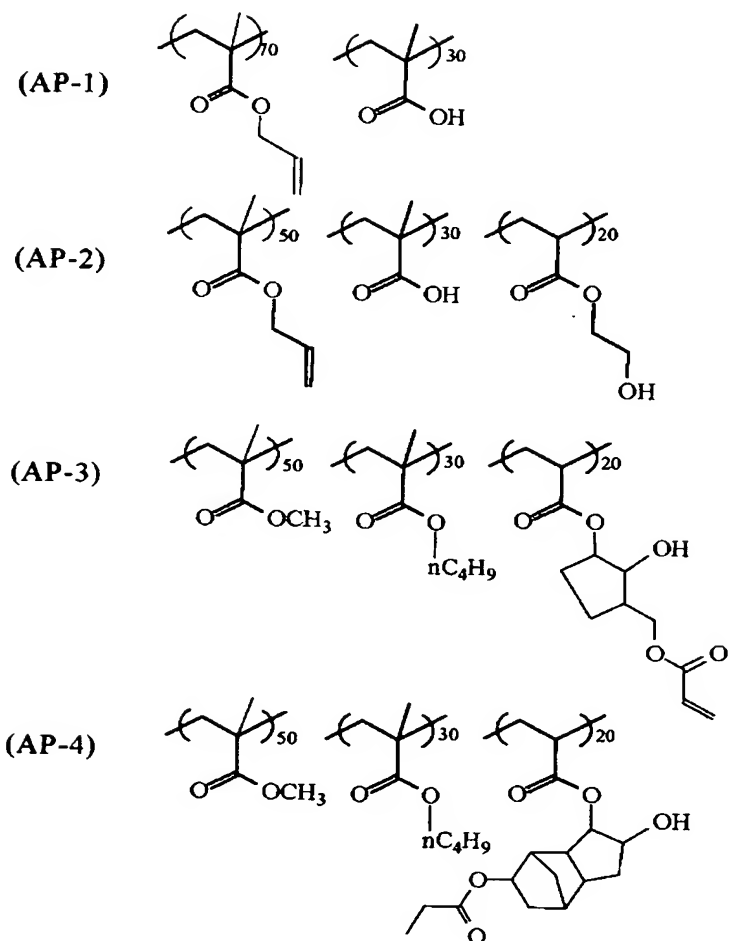
上記の特に好ましいカルボキシル基を有するアルカリ可溶性ポリマーとしては、各種共重合体ポリマーであることが好ましく、カルボキシル基を有するモノマーと他の任意の共重合可能なモノマーとの共重合により得られるポリマーであることが最も好ましい。共重合体中に於けるカルボキシル基含有モノマーの割合は5質量%以上99質量%以下であることが好ましく、これ以下の割合では共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。カルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

【0064】

本発明に於いて特に好ましい上記アルカリ可溶性ポリマーとして、上記のカルボキシル基を有する共重合体であり、かつ側鎖にラジカル付加可能なエチレン性二重結合を有するポリマーである場合に最も高感度である感光性組成物を与えることから特に好ましい。こうした側鎖に二重結合を有するポリマーの例としては、例えば特公昭49-34041号、同平6-105353号、特開2000-187322号公報などに記載されるような種々のポリマーが好ましく使用される。本発明に於いて好ましく使用されるポリマーの例を下記に示す。式中、数字は共重合体トータル組成100質量%中に於ける各繰り返し単位の質量%を表す

【0065】

【化14】

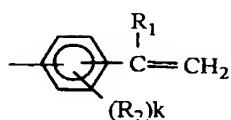


【0066】

上記のような側鎖に二重結合を有するポリマーの更に好ましい例として、該二重結合が下記化15に示されるような特定の構造を有する場合は特に高感度で且つ酸素の影響を受け難く、酸素遮断のためのオーバー層を必要としないため極めて好ましい。

【0067】

【化 15】



【0068】

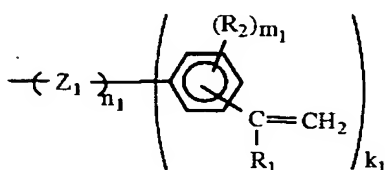
式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表し、 R_2 は水素原子以外の置換可能な任意の原子または基を表す。 k は0から4までの整数を表す。

【0069】

上記の側鎖に化15で示される置換基を有するポリマーとは、該置換基が直接もしくは連結基を介して主鎖と結合したものであり、連結基としては特に限定されず、任意の基、原子またはそれらの複合した基が挙げられる。上記した側鎖に化15で示される置換基を有する重合体とは、更に詳細には、下記化16で表される基を側鎖に有するものである。

【0070】

【化 16】



【0071】

式中、 Z_1 は連結基を表し、 n_1 は0または1を表し、 m_1 は0～4の整数を表し、 k_1 は1～4の整数を表す。 R_1 及び R_2 は化15と同義である。

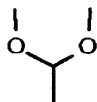
【0072】

化16について更に詳細に説明する。 Z_1 の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-N(R_3)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(R_4)=N-$ 、 $-C(O)-$ 、スルホニル基、複素環基、及び下記化17で表される基等の単独もしくは2以上が複合した基が挙げられる。ここで R_3 及び R_4 は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。更に、上記した連結基には、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有してい

てもよい。

【0073】

【化17】



【0074】

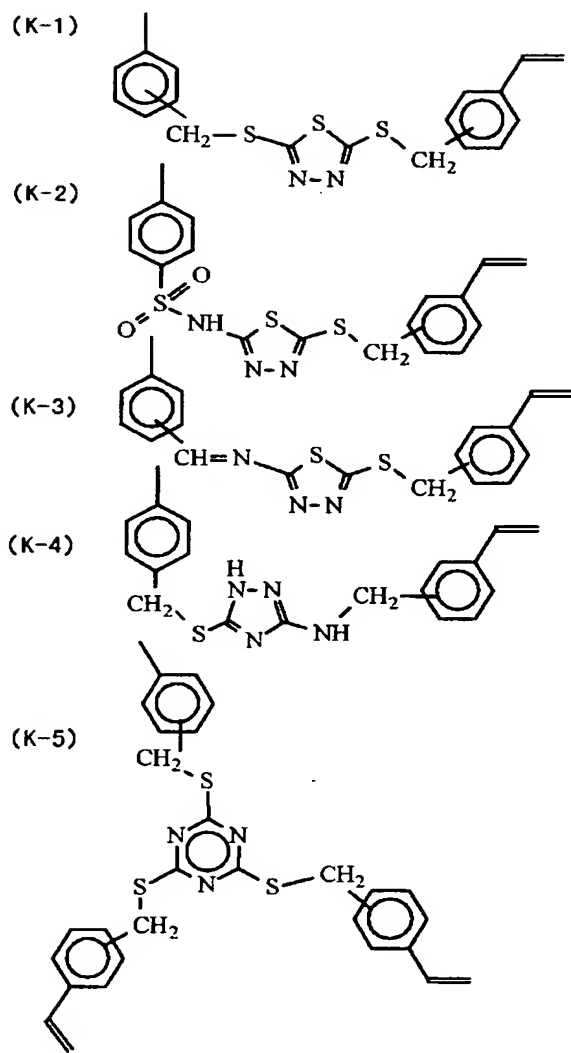
上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンズチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、更にこれらの複素環には置換基が結合していても良い。

【0075】

化16で表される基の好ましい例を以下に示すが、これらの例に限定されるものではない。

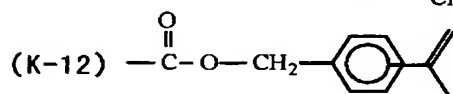
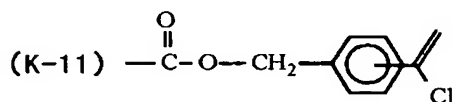
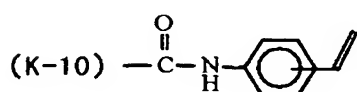
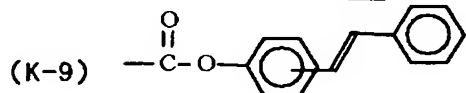
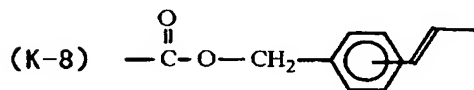
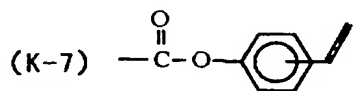
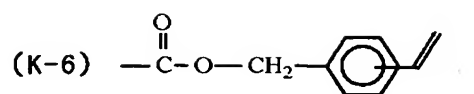
【0076】

【化 18】



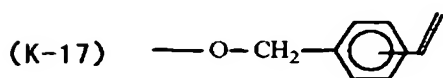
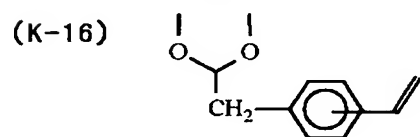
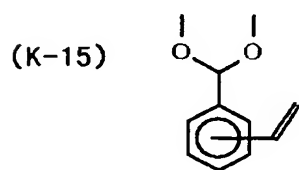
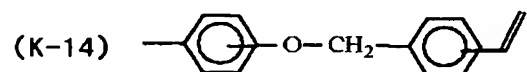
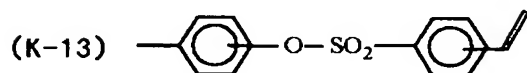
【0077】

【化 19】



【0078】

【化 20】



【0079】

上記化 16 における連結基としては複素環を含むものが好ましく、 k_1 は 1 ま

たは2であるものが好ましい。

【0080】

上記の種々の例で示されるような二重結合を有するポリマーとしては、アルカリ性水溶液に可溶性を有する。そのためにカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として含む重合体であることが特に好ましい。この場合、共重合体組成に於ける二重結合の割合として、トータル組成100質量%中に於いて化16で示されるような二重結合を有する基の割合は1質量%以上95質量%以下であることが好ましく、これ以下の割合ではその導入の効果が認められない場合がある。また、95質量%以上含まれる場合に於いては、共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。さらに、共重合体中に於けるカルボキシル基含有モノマーの割合は同じく5質量%以上99質量%以下であることが好ましく、これ以下の割合では共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。

【0081】

上記のカルボキシル基含有モノマーとしては、先に述べたようにアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

【0082】

カルボキシル基を有するモノマー以外にも共重合体中に他のモノマー成分を導入して多元共重合体として合成、使用することも好ましく行うことが出来る。こうした場合に共重合体中に組み込むことが出来るモノマーとして、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸2-ヒドロキシ

エチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸 2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸 2-ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩等のスルホン酸基を有するモノマー類、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは 4 級アンモニウム塩基を有するモノマーとして 4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる 4 級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる 4 級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、さらにはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン

、グリシジルメタクリレート等各種モノマーを適宜共重合モノマーとして使用することが出来る。これらのモノマーの共重合体中に占める割合としては、先に述べた共重合体組成中に於ける化 1 2 で示すような二重結合を有する基およびカルボキシル基含有モノマーの好ましい割合が保たれている限りに於いて任意の割合で導入することが出来る。

【 0 0 8 3 】

上記のようなポリマーの分子量については好ましい範囲が存在し、質量平均分子量で 1 0 0 0 から 1 0 0 万の範囲であることが好ましく、さらに 1 万から 3 0 万の範囲にあることが特に好ましい。

【 0 0 8 4 】

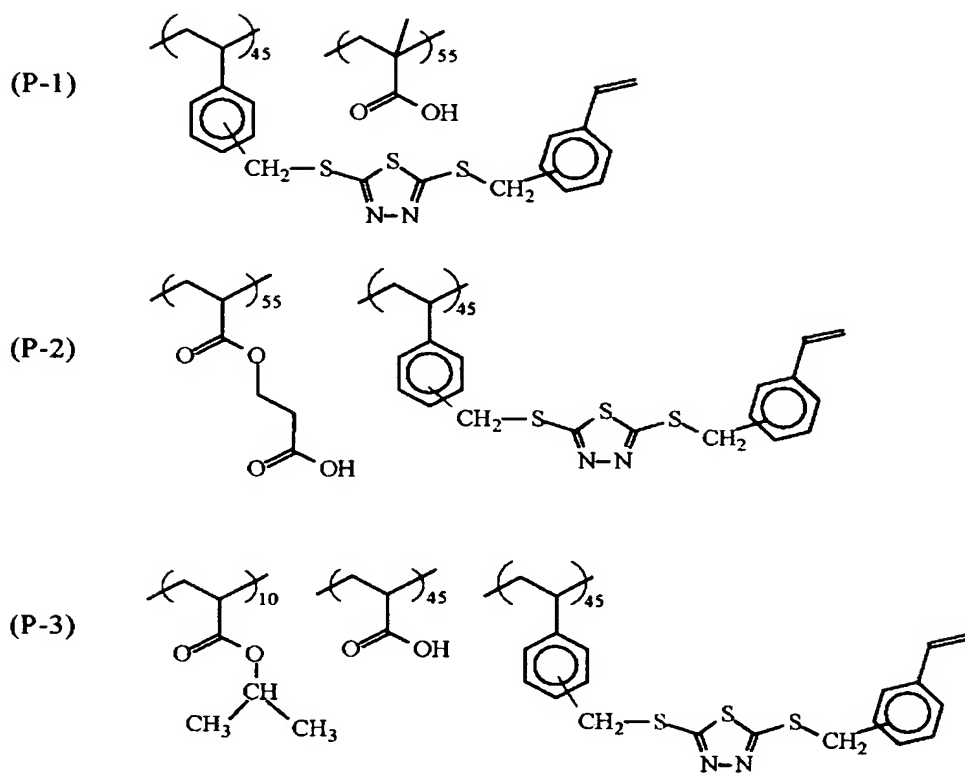
上記のような本発明のポリマーの感光層中に於ける割合については好ましい範囲が存在し、感光層を構成する全成分 1 0 0 質量部に対して、1 0 質量部から 8 0 質量部の範囲で存在することが好ましく、さらには 2 0 質量部から 8 0 質量部の範囲で含まれている場合が最も好ましい。

【 0 0 8 5 】

本発明に係わる化 1 6 で示される基を有するポリマーの例を下記に示す。式中、数字は共重合体トータル組成 1 0 0 質量%中に於ける各繰り返し単位の質量%を表す。

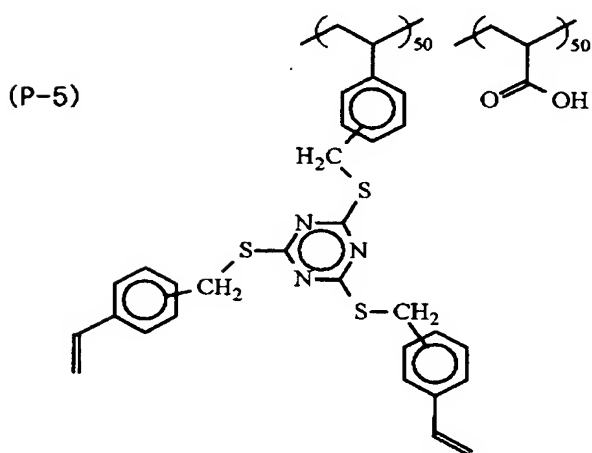
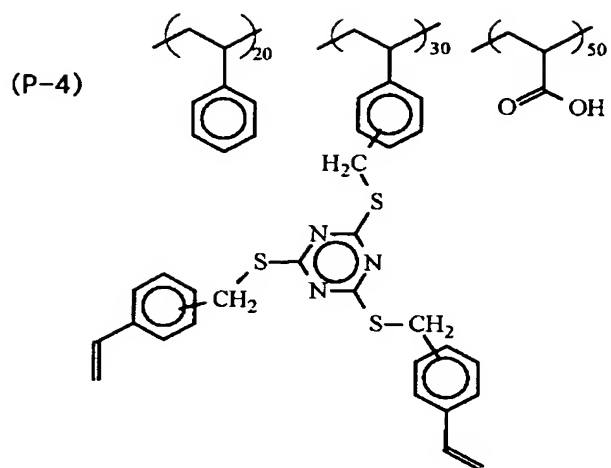
【 0 0 8 6 】

【化 21】



【0087】

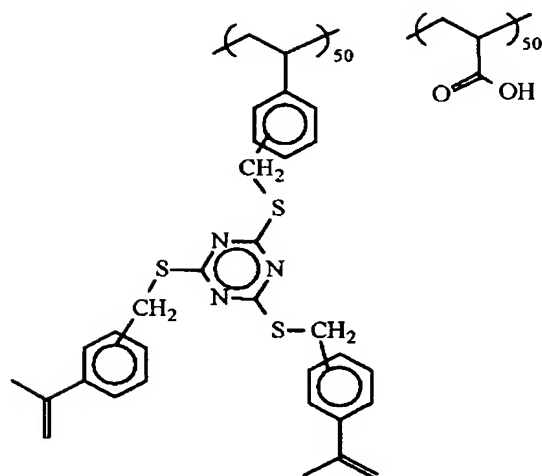
【化 2 2】



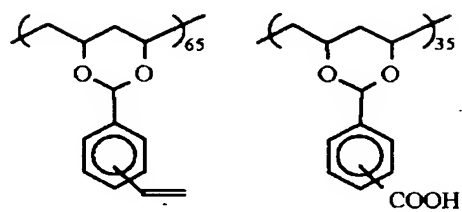
【 0 0 8 8 】

【化 23】

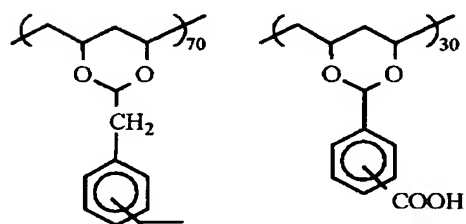
(P-6)



(P-7)



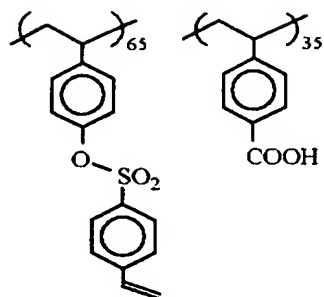
(P-8)



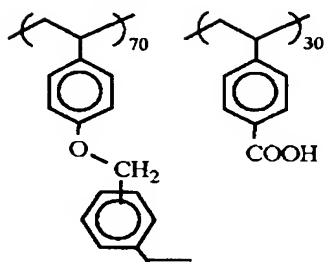
【0089】

【化 24】

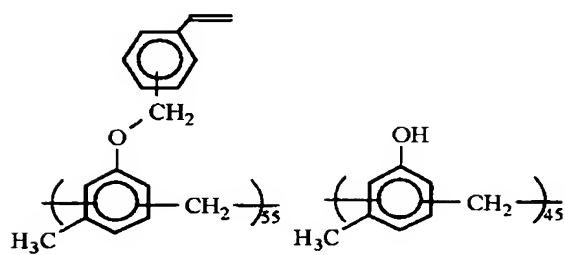
(P-9)



(P-10)

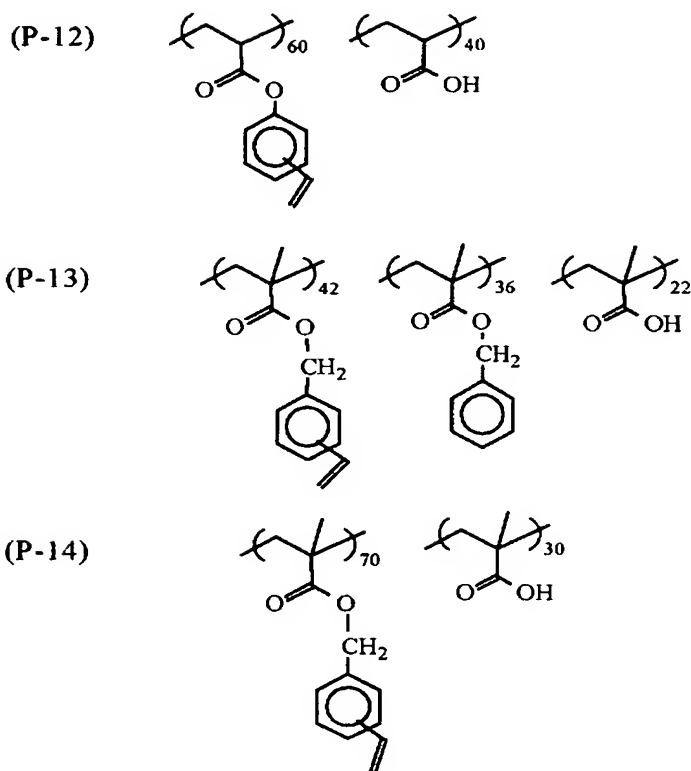


(P-11)



【0090】

【化 25】



【0091】

本発明の感光性組成物は、上述した成分以外にも種々の目的で他の成分を添加することも好ましく行われる。特に、スチリル基の熱重合あるいは熱架橋を防止し長期にわたる保存性を向上させる目的で種々の重合禁止剤を添加することが好ましく行われる。この場合の重合禁止剤としては、ハイドロキノン類、カテコール類、ナフトール類、クレゾール類等の各種フェノール性水酸基を有する化合物やキノン類化合物等が好ましく使用され、特にハイドロキノンが好ましく使用される。この場合の重合禁止剤の添加量としては、該重合体100質量部に対して0.1質量部から10質量部の範囲で使用することが好ましい。

【0092】

平版印刷版を構成する要素として、他に、画像の視認性を高める目的で種々の染料、顔料を添加することや、感光性組成物のブロッキングを防止する目的等で無機物微粒子あるいは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。

【0093】

前記顔料の種類としては、例えば、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラックを用いることができる。

【0094】

これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート）を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0095】

前記顔料の粒径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあるのがより好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあるのが特に好ましい。顔料の粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10 \mu\text{m}$ を超えると感光層の均一性の点で好ましくない。

【0096】

前記顔料を分散する方法としては、インキ製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、例えば、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパラー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダーが挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0 0 9 7】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。S i : 0 . 0 6 質量%、F e : 0 . 3 0 質量%、C u : 0 . 0 0 5 質量%、M n : 0 . 0 0 1 質量%、M g : 0 . 0 0 1 質量%、Z n : 0 . 0 0 1 質量%、T i : 0 . 0 3 質量%を含有し、残部はA l と不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ 5 0 0 mm、幅 1 2 0 0 mm の鋳塊を D C 鋳造法で作成した。表面を平均 1 0 mm の厚さで面削機により削り取った後、5 5 0 °C で、約 5 時間均熱保持し、温度 4 0 0 °C に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ 2 . 7 mm の圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を 5 0 0 °C で行った後、冷間圧延で、厚さ 0 . 2 4 mm のアルミニウム板に仕上げた。このアルミニウム板を幅 1 0 3 0 mm にした後、以下に示す表面処理を連続的に行った。

【0 0 9 8】

アルカリエッチング処理上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度 2 . 6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量%、温度 7 0 °C でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g / m² 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0 0 9 9】

デスマット処理温度 3 0 °C の硝酸濃度 1 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 0 . 5 質量% 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0 1 0 0】

電気化学的粗面化処理 6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 0 . 5 g / L 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g / L、アンモニウムイオンを 0 . 0 0 7 質量% 含む。）、温度 5 0 °C であった。交流電源波形が、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0 . 8 m s e c、D U T Y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン

電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は2個使用した。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0101】

アルカリエッチング処理アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を 32°C で行い、アルミニウム板を 0.20 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0102】

デスマット処理温度 60°C の硫酸濃度25質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0103】

陽極酸化処理二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一および第二電解部長各6m、第一および第二給電部長各3m、第一および第二給電電極長各2.4m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 50 g/L （アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度 20°C であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。

【0104】

表1に記載された組成の処理液及び、温度、時間を変化させて処理をした。ケイ酸カリウム水溶液は多摩化学工業（株）製のケイ酸カリウム水溶液を使用した。これに含まれる SiO_2 は20質量%であり、併せて KOH が10質量%含まれるものを使用した。このケイ酸カリウム水溶液と KOH を添加することで、下記表1の $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ の比にあわせた。

【0105】

【表1】

処理液名		KOH(%)	SiO ₂ (%)	SiO ₂ /K ₂ O	処理温度、時間	
比較例	1	0.3	0.02	0.1	60℃	10秒
比較例	2	2.0	4.2	0.3	60℃	10秒
比較例	3	7.0	0.8	4.7	60℃	10秒
比較例	4	2.0	1.2	0.9	45℃	10秒
比較例	5	2.0	1.2	0.9	75℃	10秒
本発明	1	0.7	1.2	0.4	60℃	10秒
本発明	2	1.0	1.2	0.5	60℃	10秒
本発明	3	4.0	2.6	1.2	60℃	10秒
本発明	4	2.0	1.2	0.9	60℃	10秒
本発明	5	2.0	1.2	0.9	60℃	5秒
本発明	6	2.0	1.2	0.9	55℃	10秒
本発明	7	2.0	1.2	0.9	65℃	10秒
本発明	8	3.0	3.8	0.4	60℃	10秒

【0106】

上記の様に作成したアルミニウム支持体上に下記の処方で見される感光性塗工液を乾燥厚みが2.0ミクロンになるよう塗布を行い、75℃の乾燥器内にて6分間乾燥を行った。

＜感光性塗工液＞

光ラジカル発生剤 (BC-6)	1 質量部
トリハロ置換アルキル化合物 (T-4)	0.5 質量部
バインダー樹脂 (P-1)	11 質量部
増感色素 (S-34)	0.5 質量部
ジオキサン	70 質量部

シクロヘキサン

20 質量部

【0107】

上記のようにして作成した平版印刷版材料を、サーマル用出力機；大日本スクリーン社製イメージセッターPT-R4000（発振波長830nm、出力100mW）を使用して露光を行った。露光後、以下の処方の現像液でプロセッサPD-912-M（大日本スクリーン（株）製）30℃30秒処理を行い続いて下記処方のガム液を塗布した。

<現像液>

KOH	30 g
20%珪酸カリ水溶液(SiO ₂ を20%含む)	25 g
エマルゲンMS110（花王（株）製）	0.1 g
水で	1 L

<ガム液>

リン酸1カリ	20 g
アラビアガム	30 g
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.5 g
EDTA2Na	1 g
水で	1 L

【0108】

上記のようにして作成した平版印刷版について印刷版性能を評価した。印刷機ハイデルベルグKORD（Heidelberg社製オフセット印刷機の商標）、インキ（大日本インキ（株）製のニューチャンピオン墨H）及び市販のPS版用給湿液（アストロマークIII 日研化学（株）製）を用いて20万枚まで印刷を行い、耐刷力を評価した。耐刷力は画像部のインキ乗りの不良、或いは線飛びが生じるときのいずれかにより印刷が不可能になったときの印刷枚数で評価した。その結果を表2に示す。

【0109】

印刷汚れについては以下の様にして行った。印刷機はハイデルベルグKORD（Heidelberg社製オフセット印刷機の商標）、インキ（東洋インキ（

株)製のHYECOO紅(M))及び市販のPS版用給湿液(アストロマークII I 日研化学(株)製)を用いて2万枚まで印刷を行い、ブランケット上の非画像部のインキの蓄積状態及び、印刷物を、以下の基準で目視で評価した。

○:ブランケットに汚れは発生していない。

△:ブランケット上にインキの蓄積が観察されるが、印刷物には汚れは発生していない。

×:印刷物上に汚れが発生。

【0110】

【表2】

処理液名		耐刷	汚れ
比較例	1	3万	×
比較例	2	5万	△
比較例	3	2万	△
比較例	4	3万	○
比較例	5	20万	×
本発明	1	20万	○
本発明	2	19万	○
本発明	3	17万	○
本発明	4	20万	○
本発明	5	20万	○
本発明	6	20万	○
本発明	7	20万	○
本発明	8	20万	○

【0111】

表2からわかる通り、比較例の印刷版は、耐刷枚数が10万以下であるか、印刷汚れが発生している為に印刷板としての性能が不十分であるのに対して、本発

明の印刷版は、15 万以上の耐刷を持ち、しかも印刷汚れが生じないことがわかる。

【0 1 1 2】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体は、親水化处理を施されているので耐汚れ性に優れ、それに加え、耐刷性にも優れる。本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体は、特に、サーマルネガタイプの平版印刷版原版の製造に好適に用いられる。

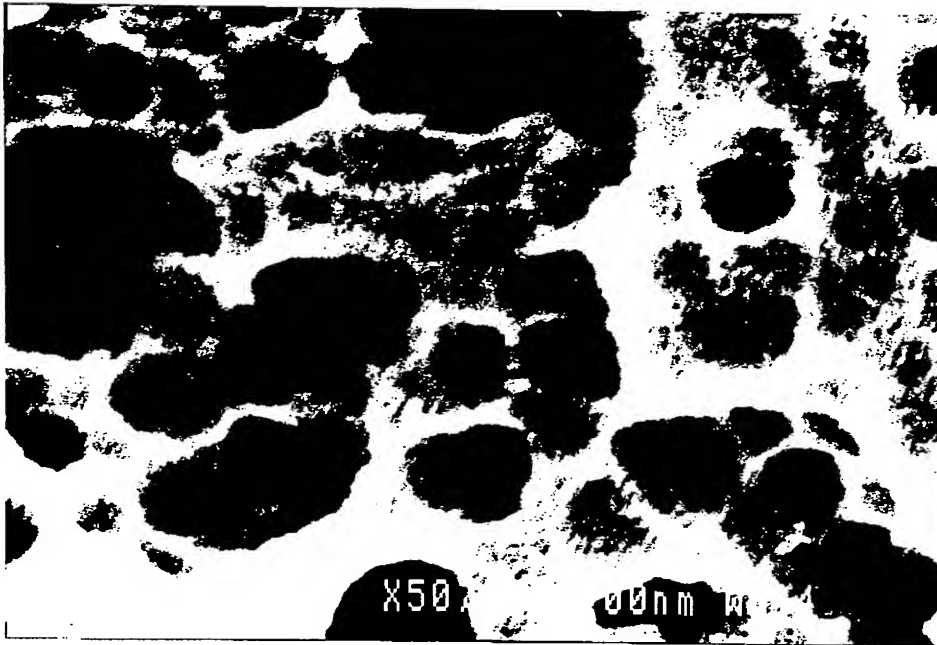
【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の実施例 4 により得られたアルミニウム支持体の表面状態を撮影した走査型電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 平版印刷版としたときの耐汚れ性を向上させた平版印刷版用アルミニウム支持体であって、更に、耐刷性にも優れる平版印刷版用アルミニウム支持体を提供すること

【解決手段】 感光性平版印刷版用のアルミニウム支持体を、陽極酸化処理の後で、アルカリ珪酸塩中の SiO_2 の濃度が 1 ～ 4 質量%、アルカリ金属水酸化物の濃度が 0.5 ～ 5 質量%で、かつ $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (Mはアルカリ金属を表す) のモル比が 0.3 ～ 1.5 の範囲の液で 50 ～ 70℃、0.5 ～ 20 秒で処理したことを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 2 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 8 0]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 1 1 月 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号
氏 名	三菱製紙株式会社